

PRODUCTION OF TACKY PRODUCT**Publication number:** JP2132174**Publication date:** 1990-05-21**Inventor:** HIROSE TOSHIBUMI; ISAYAMA KATSUHIKO**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08L71/02; C09J171/00; C09J171/02; C08L71/00;
C09J171/00; (IPC1-7): C08L71/02; C09J171/02**- european:****Application number:** JP19880286414 19881111**Priority number(s):** JP19880286414 19881111**Report a data error here****Abstract of JP2132174**

PURPOSE: To simply and inexpensively produce tacky products by blending an oxyalkylene-based polymer containing a reactive silicon group with a tackifier resin, making the blend into a slurry state to give a tacky agent composition and using the composition. **CONSTITUTION:** (A) 100 pts.wt. oxyalkylene-based polymer containing silicon- containing group (reactive silicon group) which contains hydroxyl group or hydrolyzable group bonded to silicon bond and can be crosslinked by forming siloxane bond is blended with (B) 10-140 pts.wt. tackifier resin of novolak type phenol resin base having preferably 50-180 deg.C softening temperature made into particles having 1-100µm particle diameter, a curing promoter such as organotin compound and a filler in such a way that the blend has 100-10,000 P viscosity at normal temperature to give an adhesive composition in a slurry state. The composition, for example, is applied to silicon release paper, dried and cured to give the aimed product in tape or sheetlike state.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-132174

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月21日

C 09 J 171/02
C 08 L 71/02

JFW
LQE

7311-4J
7311-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 粘着製品の製法

⑯ 特 願 昭63-286414

⑰ 出 願 昭63(1988)11月11日

⑱ 発 明 者 広 瀬 俊 文 兵庫県神戸市須磨区神の谷7-2-3
⑲ 発 明 者 諫 山 克 彦 兵庫県神戸市北区筑紫が丘4-8-7
⑳ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
㉑ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

明 細 書

1 発明の名称

粘着製品の製法

2 特許請求の範囲

- 1 (A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有するオキシアルキレン系重合体および

(B) 粘着付与樹脂

を混合し、スラリー状態にした粘着剤組成物を用いることを特徴とする粘着製品の製法。

- 2 前記粘着剤組成物を支持体に塗布する請求項1記載の製法。

- 3 前記粘着剤組成物を注型する請求項1記載の製法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、特定の粘着剤組成物を用いた粘着製品の製法に関する。さらに詳しくは、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基（以下、反応性ケイ素基ともいう）を有するオキシアルキレン系重合体と粘着付与樹脂とを混合し、スラリー状態にした粘着剤組成物を用いて粘着製品を製造する方法に関する。

[従来の技術・発明が解決しようとする課題]

従来、粘着製品を製造する方法として最も広く行なわれている方法は、天然ゴムあるいは合成ゴムのようなジエン系化合物の重合体やアクリル系重合体に粘着付与樹脂、可塑剤、老化防止剤などを添加し、有機溶剤に均一に溶解（固形分濃度20～35%）させたのち、このポリマー溶液を紙、プラスチックフィルムなどの支持体の上に塗布し、加熱することによって溶剤を蒸発・除去し、乾燥させる方法である。

この方法では大量の有機溶剤を除去する工程

が必要のため、溶剤を蒸発させる熱エネルギー、回収する設備にコストがかかる上、労働環境、防災および公害面でも問題がある。

これらの問題を解決するために種々の無溶剤型の粘着剤組成物が提案され、粘着製品が製造されてきている。たとえば反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体に石油樹脂などの粘着付与樹脂を配合してなる反応硬化型の粘着剤組成物のばあい、これらを加熱し、均一に混合したのち、要すれば硬化触媒を加え、均一に混合したものが支持体の上に塗布され、通常加熱硬化せしめられ、粘着製品が製造されている(特開昭59-71377号公報)。

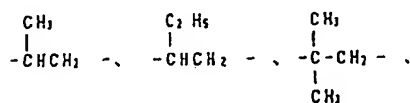
しかし、この方法では反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体と粘着付与樹脂とが均一に混合されたのち塗工されるため、混合物の粘度が上昇し、塗工などがしにくくなる、粘着付与樹脂を高濃度に配合するのが困難であるなどの問題がある上、通常速く均一に混合するために加熱が必要で、配合コストが高くなる

前記オキシアルキレン系重合体(A)は、特公昭45-36319号、同46-12164号、同49-32673号、特開昭50-156559号、同51-73561号、同54-6098号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号の各公報などに提案されている重合体である。

オキシアルキレン系重合体(A)の分子鎖は、本質的に一般式：



(式中、 R^1 は2価の有機基であるが、その大部分が炭素数3または4の炭化水素基であると最も好ましい)で示される繰返し単位を有するものが好ましい。 R^1 の具体例としては、



などの問題もある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、前記反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体と粘着付与樹脂とを含む無溶剤型粘着剤組成物を用いて粘着製品を製造する際の課題点を解決するためになされたものであり、

(A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有するオキシアルキレン系重合体および

(B) 粘着付与樹脂

を混合し、スラリー状態にした粘着剤組成物を用いることを特徴とする粘着製品の製法に関する。

〔実施例〕

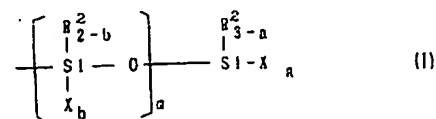
本発明においては、分子中に反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体(以下、オキシアルキレン系重合体(A)という)と粘着付与樹脂とからなる粘着剤組成物が使用される。

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などがあげられるが、とくに

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CHCH}_2- \end{array}$ であるのが好ましい。前記オキシアルキレン系重合体の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなっているてもよく、2種以上の繰返し単位からなっているてもよい。

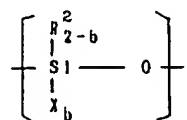
$-R^1-O-$ で示される繰返し単位はオキシアルキレン系重合体(A)中に50%(重量%)、以下同様)以上、さらには70%以上、とくには80%以上含まれることが好ましい。

本発明にいう反応性ケイ素基はよく知られた官能基であり、その代表例としては、一般式(II)：



(式中、Xは水酸基または加水分解性基であり、2個以上存在するとき、それらは同じであってもよく、異なっているてもよい、 R^2 は炭素数1

～20の1価の炭化水素基または $(R^1)_nSiO-(R^1)$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の R^1 は同じであってもよく、異なっているもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、 R^2 が2個以上存在するとき、それらは同じであってもよく異なっているもよい、 a は0、1、2または3、 b は0、1または2、ただし $1 \leq a + mb$ 、また m 個の



における b は同じである必要はない、 m は0または1～19)で表わされる基が示される。前記のごとき反応性ケイ素基のうち、一般式(II)：

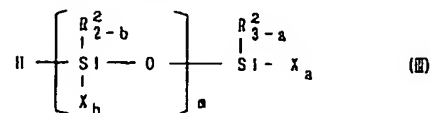


イ素基の個数は、充分な硬化性をいう点から平均で1個以上、さらには1.1個以上、とくには1.5～4個であるのが好ましい。また反応性ケイ素基はオキシアルキレン系重合体(A)の分子鎖末端に存在するのが好ましい。

オキシアルキレン系重合体(A)の数平均分子量は500～30000のものが好ましく、3000～15000のものがさらに好ましい。オキシアルキレン系重合体(A)は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

このようなオキシアルキレン系重合体(A)は一般に常温で透明液状であり、粘度は1～1000Pのものである。

オキシアルキレン系重合体(A)の製法としては、たとえば一般式(III)：



(式中、 X 、 R^2 、 a 、 b 、 n は前記と同じ)

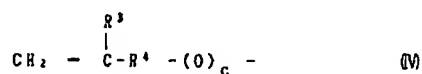
(式中、 R^1 は前記と同じ、 n は1、2または3)で表わされる基であるのが経済性などの点から好ましい。

一般式(I)における加水分解性基の具体例としては、たとえばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。これらのうちでは加水分解性がマイルドであるという点からメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好ましい。

また一般式(I)中の R^2 における炭素数1～20の1価の炭化水素基や $(R^1)_nSiO-$ の R^1 の炭素数1～20の1価の炭化水素基の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などがあげられる。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

オキシアルキレン系重合体(A)中の反応性ケ

で表わされるヒドロシラン化合物と一般式(IV)：



(式中、 R^3 は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基、 R^4 は炭素数1～20の2価の有機基、 c は0または1)で示されるオレフィン基を有するオキシアルキレン系重合体とを白金化合物などVII族遊離金属触媒を触媒として付加反応させる方法などがあげられる。

前記以外のオキシアルキレン系重合体(A)を製造する方法としては、

①水酸基末端オキシアルキレン系重合体にトルエンジイソシアネートのようなポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端オキシアルキレン系重合体とし、そののうち該イソシアネート基に一般式(V)：



(式中、Y は水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基 (1 級または 2 級) から選ばれた活性水素含有基、n、R²、R⁴ および X は前記に同じ) で示されるシリコン化合物の Y 基を反応させる方法、

② 一般式 (V) で示されるオレフィン基を有するオキシアルキレン系重合体のオレフィン基に、Y がメルカプト基である一般式 (V) で示されるシリコン化合物のメルカプト基を付加反応させる方法および

③ 水酸基末端オキシアルキレン系重合体の水酸基に、一般式 (V) :



(式中、R²、R⁴、X および n は前記に同じ)

$-\text{R}^5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ 、 $-\text{R}^5-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ 、 $-\text{R}^5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ (R⁵ は炭素数 1~10 の炭化水素基) であることが好ましく、とくにメチレン基であるのが好ましい。

一般式 (VI) で示されるオレフィン基を有するオキシアルキレン系重合体の具体的製造法としては、特開昭 54-6097 号公報において開示されている方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物を重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが例示されうる。

前記粘着付与樹脂は粘着剤組成物の粘着特性を改善するために使用される成分であり、一般に常温での軟化温度は室温~200℃程度のものである。

前記粘着付与樹脂にはとくに限定はなく、通常使用される粘着付与樹脂であれば使用しうる。

このような粘着付与樹脂の具体例としては、

で示されるシリコン化合物を反応させる方法などが具体的にあげられるが、本発明ではこれら上述の方法に限定されるものではない。

前記一般式 (VI) で示されるヒドロシラン化合物と一般式 (V) で示されるオレフィン基を有するオキシアルキレン系重合体とを反応させる方法において、それらを反応させたのち、一部または全部の X 基をさらに他の加水分解性基または水酸基に変換してもよい。たとえば X 基がハロゲン原子、水素原子のばあいアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、水酸基などに変換して使用の方が好ましい。

一般式 (VI) などにおいて、R³ は水素原子または炭素数 1~20 の置換または非置換の 1 価の有機基であるが、水素原子または炭化水素基が好ましく、とくに水素原子であるのが好ましい。

R⁴ は炭素数 1~20 の 2 価の有機基であるが、
-R⁵-、-R⁵OR⁵-、

たとえばフェノール樹脂、変性フェノール樹脂 (たとえばカシューオイル変性フェノール樹脂、トール油変性フェノール樹脂など)、テルペン-フェノール樹脂、キシレン-フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂 (特開昭 62-223288 号公報参照)、フェノール変性石油樹脂、ロジンエステル樹脂などの極性基を有する樹脂や、比較的極性の小さいキシレン樹脂などの芳香族系、脂肪族-芳香族共重合体系、脂環式系などの各種石油樹脂、さらにはクマロン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、テルペン樹脂などの通常の粘着付与樹脂などがあげられる。また、分子鎖が実質的に炭素数 1~8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および (または) メタクリル酸アルキルエステル単量体単位と、炭素数 10 以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および (または) メタクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体 (特開昭 63-100610 号明細書参照) なども使用

しうる。

これら粘着付与剤の具体例としては、ペトロジン80(三井石油化学㈱製)、ネオポリマーS(日本石油化学㈱製)、タックエースA 100(三井石油化学㈱製)、クイントン1500(日本ゼオン㈱製)、PTR 8100(三井石油化学㈱製)、ピコラスチックA 75(ハーキュリーズ社製)、クマロンG-90(日鉄化学㈱製)などの比較的極性の小さい樹脂や、PR50731(住友ペークライト㈱製)、YSポリスターT-115、YSポリスターS-145(以上、安原樹脂㈱製)、ステベライトエステル7(ハーキュリーズ社製)、ネオポリマーE-100(日本石油化学㈱製)などの極性基を有する樹脂などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。これらの中では、とくにフェノール樹脂系やフェノール含有樹脂系のものが柔軟で高い伸びを有し、かつ高い接着力を示す粘着剤組成物がえられやすいので好ましい。フェノール樹脂系やフェノール含

分の中に他方の成分が浮遊している混合状態、たとえばいわゆるセメントスラリーといわれているような状態、メリケン粉を水中に分散させ、どろろにしたような状態のごとき状態をいう。オキシアルキレン系重合体(A)と粘着付与樹脂との多くが溶解し合い、溶解物としての特性が発現するにしたがって粘度が高くなり、粘着剤組成物の取扱い、塗工などがしにくくなり、粘着付与樹脂の濃度が高くなるにつれてこの傾向は著しくなる。しかし、スラリー状態のものには、スラリーの流動性などに大きく影響を与える成分(通常オキシアルキレン系重合体(A))の特性が主として発現し、該成分中に分散している成分(通常粘着付与樹脂(B))は単に存在するだけとなるため、多量に用いても粘度はあまり上昇せず、均一に溶解させたばあいと比較して塗工などがしやすくなる。

混合はパンバリーミキサー、ニーダー、ローラーなどの混練機を用いて行なえばよく、スラリー状態にするだけであるので、通常、加熱する

有樹脂系のものの中では、ノボラック型のものが反応性が低くて取扱いやすいため好ましい。

さらにノボラック型フェノール樹脂系のものならば、軟化温度50～180℃のものが好ましい。

前記粘着付与樹脂の使用量は、粘着剤組成物の柔軟性、伸び、接着力などの点からするとオキシアルキレン系重合体(A)100部(重量部、以下同様)に対して10～140部が好ましく、20～100部がさらに好ましい。該量が10部未満になると、えられる組成物の柔軟性、伸びおよび接着力が充分でなくなり、140部をこえると高弾性率となり、粘着力やゴムの性質が充分えられなくなる傾向が生じる。

本発明においては、オキシアルキレン系重合体(A)と粘着付与樹脂とを混合し、スラリー状態にした粘着剤組成物が使用される。

前記スラリー(泥漿)状態とは、これらの2つの成分が互いに一部は溶解しあってもよいが他の部分(粘着付与樹脂全体の30%以上、とくには50%以上)は溶解しあわずに一方の成

必要はないが、要すれば加熱してもよい。

また均質に混合できればよく、長時間混練する必要はない。

混合時の条件は、用いるオキシアルキレン系重合体(A)や粘着付与樹脂の種類や使用割合などによっても異なるため一概には規定できないが、たとえばオキシアルキレン系重合体(A)として1分子当たり平均2個のメチルジメトキシシリル基を有する平均分子量8500のプロピレンオキシドからなる重合体を用い、粘着付与樹脂として熱可塑性フェノール樹脂PR50731(住友ペークライト㈱製品)を用い、両面テープ用の粘着剤組成物を三本ペイントロールを用いて混練して調製するばあい、PR50731の半分砕品(40メッシュパス)を用い、三本ペイントロールを4回通してスラリーをうる、のごとき条件が通常採用される。

なお混合条件は粘着剤組成物の粘度がなるべく上昇しないようにし、かつ粘着付与樹脂がなるべく小さな粒子(粒径1～100μm程度)とし

て存在するように設定するのが好ましい。粘着付与樹脂が固体のばあい、粉砕などして用いるのが好ましく、粘着付与樹脂の軟化温度、オキシアルキレン系重合体(A)への溶解のしやすさなどにもよるが、通常、1~100 μm程度の大きさに粉砕して用いるのが好ましい。

このようにして調製されるスラリー状態の粘着剤組成物は、一般に常温で100~10000 P程度の粘度を有するものである。

本発明に用いる粘着剤組成物には、要すれば硬化促進剤、充填剤、可塑剤、溶剤、シリコン化合物、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤など添加してもよい。

前記硬化促進剤にはとくに限定はなく、通常使用されるシラノール縮合用触媒が用いられる。このような硬化促進剤の具体例としては、たとえば有機スズ化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、アミン化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミン化合物との反応物、

飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、カルボン酸化合物とアミン化合物との塩などの反応物、オクチル酸鉛などがあげられる。

前記有機スズ化合物の具体例としては、たとえばジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジオクチルスズマレエート、ジブチルスズブタレート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類、ジブチルスズジアセチルアセトナトなどのキレート化合物、ジブチルスズメトキシド、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物などがあげられる。

前記有機チタネート化合物の具体例としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタン酸エステルやチタンテトラアセチルアセトナトなどのキレート化合物などがあげられる。

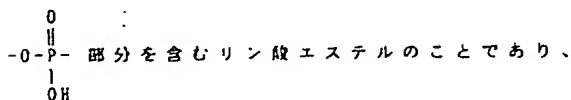
前記有機アルミニウム化合物の具体例として

は、たとえばアルミニウムトリスアセチルアセトナト、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物などがあげられる。

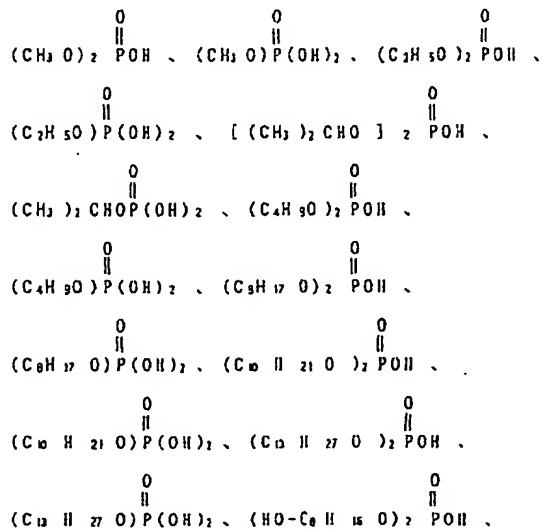
前記有機ジルコニウム化合物の具体例としては、たとえばジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドなどの有機ジルコニウム化合物、ジルコニウムテトラアセチルアセトナトなどのキレート化合物などがあげられる。

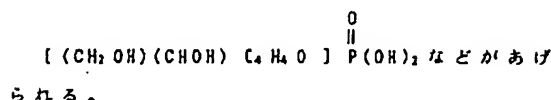
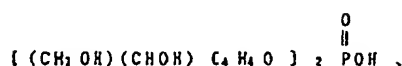
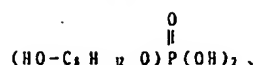
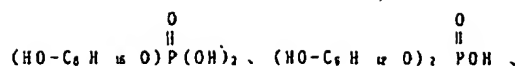
前記アミン化合物の具体例としては、たとえばブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレントリアミン、グアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)などがあげられる。

前記酸性リン酸エステルとは、



たとえば $(\text{R}-\text{O})_d-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-(\text{OH})_{3-d}$ (式中、dは1または2、Rは有機残基を示す)で示されるような有機酸性リン酸エステルなどの酸性リン酸エステルの具体例としては、たとえば





前記硬化促進剤の中ではオクチル酸スズなどの2価の有機スズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナトなどの有機チタン化合物、アルミニウムトリアセチルアセトナト、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテ

のものとして使用するという利点を有する。それゆえ、とくに厚物の粘着製品を製造するのに適している。また、気泡の生成などによる品質の低下などの悪影響が実質的に生じない範囲で、粘度調節などの目的のために溶剤を用いてもよい。

前記のようにして調製された粘着剤組成物からテープ状～シート状の粘着製品を製造するには、通常、該組成物が支持体やシリコン剥離紙などへ塗工され、乾燥・硬化せしめられる。

前記塗工法などにはとくに限定はなく、粘着剤組成物を通常のコーターを用いて塗工すればよい。混合時に巻き込んだ気泡を脱泡する目的で塗工前にあらかじめ減圧脱泡、遠心脱泡または三本ロールを通すなどしてもよい。

塗工時の厚さにはとくに限定はなく任意の厚さが可能であるが、通常5 μm ～2mm、好ましくは20 μm ～1mmの厚さに塗工される。

塗工後、乾燥・硬化工程に入るが、条件としては、常温～150℃で0.5～30分間程度行なわ

れる。この際の加熱によりスラリー状態で塗工された粘着剤組成物は実質的に均一な溶解物となり、粘着剤組成物の調製時に加熱し、高粘度の均一物にしたのち粘着製品を製造したばあいと、ほぼ同じ粘着特性などを有する粘着製品がえられる。溶剤などの揮発性成分が含まれており、そのガス化による発泡を嫌うばあいには、発泡しない程度の比較的低い温度で揮発性成分を表面から蒸発させてから、硬化に必要な高い温度に上げてよい。加熱を行なわなくても時間の経過と共に均一な溶解物になるが、生産性の面から加熱することが好ましい。

このようにしてえられた粘着製品は、保護用、マスキング用、装飾用、反射用、事務用、医療用、両面用、電気用、ラベル用、固定用などの用途に好適に使用しうる。

前記テープ状～シート状粘着製品を製造する際に用いうる前記支持体としては、たとえばアクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステルなどの樹脂からなるプラスチックフィルム、和紙、

シートなどの有機アルミニウム化合物、ジルコニウムテトラアセチルアセトナト、ジルコニウムテトライソプロポキシサイド、ジルコニウムテトラブトキシサイドなどの有機ジルコニウム化合物などが、粘着製品製造時などに使用される工程紙またはセパレーターとして通常用いられているシリコン剥離紙との剥離性が良好であるという点から好ましい。

硬化促進剤を用いるばあい、従来の方法ではオキシアルキレン系重合体(A)および粘着付与樹脂などを混合し、均一にしたのち硬化促進剤を添加するのが好ましく、こののち再び混合する必要があったが、本発明の方法では通常常温付近で混合を行なうため、最初から硬化促進剤を添加しておいてもよく、混合時間などを短くしうる。硬化促進剤を用いるばあい、その使用量はオキシアルキレン系重合体100部に対し0.1～20部が好ましい。

本発明の方法により粘着製品を製造するばあい、粘着剤組成物は無溶剤型でも比較的低粘度

クレープ含浸紙、クラフト紙などの紙、アルミ箔などの金属箔やクロプロレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、天然ゴムなどのゴムシートなどがあげられるが、これらの支持体に限定されるものではなく、用いなくともよい。またその厚さなどにもとくに限定はない。

前記粘着剤組成物を用いて、前記のごときテープ状〜シート状の粘着製品の他に、たとえばブロック状、棒状、球状、ガスカート状、その他任意の形の粘着製品も製造されうる。

このような粘着製品の製造する方法としては、たとえばシリコン、テフロンなどのような離型性のよい表面を有する型に注塑したのち加熱硬化する方法などが具体的な方法としてあげられる。

このようにしてえられた粘着製品は、定形シート材、充填剤、玩具などの用途に好適に使用されうる。

次に本発明の組成物を実施例に基づき具体的に説明する。

脂肪末（40メッシュパス）をブレンドし、硬化促進剤としてアルミニウムトリスエチルアセトアセテートを5部加え、三本ペイントロールを用いて4回廻して凝縮し、スラリー状物を調製したのち、厚さ130 μ mのシリコン工程紙に塗工し、ついで120℃で10分間硬化させた。そののち厚さ25 μ mのポリエスチルフィルムラミネートし、粘着テープをえた。

えられた粘着テープの粘着特性を下記方法により測定した。結果を塗工性の結果とともに第1表に示す。

（タック）

J.Dov 式ころがりボールタック法を用いて測定する。助走距離10cm、傾斜角度30度、温度23℃で、静止したボールの最大径（×1/32インチ）で表示する。

（粘着力）

ステンレス板被着体に貼り、60分間23℃で放置後、引張速度 300mm/分で 180°剥離強度を温度23℃で測定する。

合成例 1

アリルエーテル基を全末端の97%に導入した平均分子量8000のポリオキシプロピレン 800gを高圧耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン19gを加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液（ $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の8.9gをイソプロピルアルコール18mlおよびテトラヒドロフラン160mlに溶解させた溶液）0.34 mlを加えたのち、80℃で6時間反応させた。

反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法によりケイ素含有基の定量をしたところ、分子末端に

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2O)_2Si-CH_2CH_2CH_2O-基 \end{array}$$

を1分子当り約1.7個有するポリオキシプロピレンがえられていた。

実施例 1 ~ 7

合成例1でえられた平均分子量が8200である反応性ケイ素基を末端に有するポリオキシプロピレン100部に対し、第1表に示す粘着付与樹脂

（保持力）

ステンレス板被着体に25mm×25mmの面積で貼り合せ、温度40℃で、1kgの分銅を吊り下げて静荷重とし、60分後のずれの距離(mm)を測定する。

（塗工性）

ガラス板の上に置いたシリコン工程紙上にドクターブレードを用いて手で塗工する際の塗工性で判定する。

○：スムーズに塗工できる

×：塗工できない

比較例 1 ~ 3

合成例1でえられたポリオキシプロピレンと粘着付与樹脂を実施例1~3と同様の割合で計量・混合し、120℃に加熱して粘着付与樹脂を均一に溶解した。この溶解物は室温に戻すと粘度がいずれも10000P以上あり、硬化促進剤のアルミニウムトリスエチルアセトアセテートと混合し、塗工することが不可能であった。

また、流動性がある高温状態で硬化促進剤を

投入したところ、直ちにゲル化が進行し、塗工不能となった。

参考例 1

参考のため実施例 7 の配合組成にアセトンを加え、粘度 2400P(23℃) の均一溶液型粘着剤を製造し、実施例 7 と同じ糊厚になるように塗工し、以下同様にして粘度テープをえた。粘着性を第 1 表に示したが、実施例 7 とほぼ同様な特性であった。

〔以下余白〕

第 1 表

実施例番号	粘着付与樹脂の種類と使用量(部)	糊厚(μm)	粘着特性		塗工性	スラリー粘度(P/23℃)
			粘着力(g/cm)	タック(μm)		
1	40	700	1.08	14	○	1400
2	フェノール樹脂 PR50731 50	700	2.64	18	○	2400
3	80	700	2.72	27	○	3050
4	40	700	0.71	13	○	1900
5	フェノール樹脂 PR12686 50	700	1.16	14	○	2800
6	80	700	1.42	22	○	3500
7	フェノール樹脂 PR50731 50	50	0.42	14	○	2400
比較例 1	40	-	-	-	×	10000<
2	フェノール樹脂 PR50731 50	-	-	-	×	10000<
3	80	-	-	-	×	10000<
参考例 1	フェノール樹脂 PR50731 50	50	0.43	14	○	2400

比較例 4

参考例 1 で調製した粘着剤溶液を乾燥後の糊厚が 700 μm になるように塗工し、120℃ で 10 分間乾燥・硬化したところ、内部からの発泡が著しかった。

〔発明の効果〕

本発明の方法により、粘着製品を製造すると、塗工性の良好な粘着製品が安易にえられる。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 朝日奈宗太 ほか 1 名

宗朝
奈日
太印
印

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.